

⑯日本国特許庁
公開特許公報

⑮特許出願公開
昭53—27694

⑯Int. Cl². 識別記号
C 08 G 18/14 //
C 08 G 18/54

⑯日本分類
26(5) G 12
26(5) G 111

庁内整理番号
7133—45
7160—45

⑯公開 昭和53年(1978)3月15日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑯ポリウレタンフォーム

⑯特 願 昭52—98294

⑯出 願 昭49(1974)8月7日

優先権主張 ⑯1973年8月9日 ⑯アメリカ国
⑯387030
⑯1974年4月5日 ⑯アメリカ国
⑯458183

特 願 昭49—89933の分割

⑯發明者 ウィリアム・ジョセフ・ターハイ
イ・ジュニア
アメリカ合衆国デラウェア州19
803ウイルミントン・グレイリ
ンクレスト3カインウイドロ

ード2016

⑯發明者 ハリー・ウォルター・ウォルフ
エ・ジュニア
アメリカ合衆国デラウェア州19
711ニューアーク・クリスティ
ンマナー・ジョージアンサーク
ル36

⑯出願人 イー・アイ・デュポン・デニ
モアス・アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州ウ
イルミントン・マーケットスト
リート1007

⑯代理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明細書

1. [発明の名称]

ポリウレタンフォーム

2. [特許請求の範囲]

イソシアネート末端ポリアミンをポリエーテルメハボリエステルボリオールと発泡剤の存在下に反応させることによつて製造したポリウレタンフォームであつて、該イソシアネート末端ポリアミンは、オルトクロルアニリン対アニリンのモル比が2:1乃至4:1であり、全アミン対ホルムアルデヒドのモル比が1.8:1乃至2:1のアニリン、オルトクロルアニリン及びホルムアルデヒドからなる混合物の複合反応生成物を化学量論的に過剰量のポリイソシアネートと80~200℃で反応せしめることによつて得られたピュレットボリイソシアネートであることを特徴とする上記のポリウレタンフォーム。

3. [発明の詳細な説明]

本発明はポリウレタンフォームに関するものである。

過去、ポリオール及びポリイソシアネートを反応させることによるポリウレタンの製造法は公知である。この反応を発泡剤の存在下に行なえばフォームを製造することができる。

この方法で製造したフォームは、一般に満足されてきたが、ある種の分野における改良の必要性が依然残つていろ。例えばしげしげフォームを鉄道の屋根付き車で輸送するが、この場合その容積が大きいことと割連して多くの空間が必要である。輸送中に圧縮し、その目的地で元の大きさ及び形に戻すことができるフォームは、勿論輸送に必要な空間が少なく且つ同一の輸送港で多数のものを輸送できるから改良されることになるであろう。

更にポリウレタンフォームを製造する場合、究極的な物理性は数日間までの必要な期間後ゆつくりと発現して完結するから品質の基準化は困難であつた。この結果、問題の迅速な把握及び修正は

行ないえなかつた。その理由は事実解決すべき問題があるかどうかを決定するのに場合によつては約6、7日間必要であつたからである。

即ち、発送のために容易に圧縮でき且つ必要な場合に品質の標準化法を迅速に適用しうるポリウレタンフォームが要求されている。しかしこのフォームはいずれか他の性質に関して欠点があつてはならない。

本発明によれば、活性水素を含有する有機化合物と反応させた場合望ましいポリウレタンフォームを生成するピクレットポリイソシアネートが発見された。更に同一のピクレットポリイソシアネートと反応させることにより弹性体、コーティング及び接着剤を製造することも本発明の範囲内に包含される。

好ましくはジピクレットである上記のピクレットポリイソシアネートは、本発明で特定する立体

特開昭53-27694 (2)

障害を有するポリアミンと過剰量のポリイソシアネート例えばジイソシアネートを反応させることによつて製造される。そして本発明で特定する立体障害を有するポリアミンは、o-クロルアニリン及びアニリン(アニリン1モル当りo-クロルアニリン約2~4モル)の混合物をホルムアルデヒドと縮合させ、この時全アミンはホルムアルデヒド1モル当り1.8~2.0モルで使用することによつて製造されるものである。ヘーシエル(Hoeschle)の米国特許第3,563,906号は、このような混合アミン縮合生成物の製造に関して詳細に記述しており、本明細書において参考文献として引用される。芳香族核には、イソシアネート及びアミノ基に対して不活性である限り他の置換基が存在してもよい。

本発明で使用しうるジイソシアネートは、芳香族、脂肪族又は脂環族ジイソシアネートであつて

よい。好適な有機ポリイソシアネートは、C₆~C₂₂芳香族、C₂~C₁₈脂肪族及びC₆~C₂₂脂環族である。

特に芳香族ジイソシアネート例えばトルエンジイソシアネートは非常に好適である。これはトルエン-2,4-ジイソシアネート、トルエン-2,6-ジイソシアネート及びそれらの混合物を含む。

反応自体に関して言えば、上記の立体障害を有するアミン基各当量当り少くとも2モルのジイソシアネートが存在する。反応温度は高熱であり、約80~200°C、好ましくは130~180°Cの範囲であるべきである。圧力は好ましくは常圧であるが、加圧も使用しうる。反応は一般に成分、その濃度、温度及び用いる装置に依存して最高約24時間で起る。

次いで得られるピクレットをフォームに成形す

る場合には、水又はトリクロルフルオルメタンの如き発泡剤の存在下にチエレブイチノツフ(Zerowitloff)法によつて決定される如き活性水素を含有する適当な有機化合物と反応させる。この方法によれば上述した望ましい性質を有する軟質フォームを製造することができる。

本発明においては、本発明で特定した前述の立体障害を有するポリアミンを、ポリイソシアネートと反応させてピクレットポリイソシアネートを製造する。ここに本明細書はジイソシアネートに関して記述するが、それはポリイソシアネートの卓なる代表例であり、3個又はそれ以上のインシアネート基を含有するポリイソシアネート並びにジイソシアネートも含まれているということを強調すべきである。概述すると使用しうる有機ジイソシアネートは炭素数8~25の芳香族ジイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ジイソシア

ネート及び炭素数5～25の脂族ジイソシアネートとして定義しうる。特に好適な脂族ジイソシアネート及び脂族ジイソシアネートは、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,8-及び1,4-シクロヘキシルジイソシアネート、メチレン-ビス(4-シクロヘキシルジイソシアネート)、1,8-及び1,4-キシレンジイソシアネートを含む。これらのうちで1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート及びメチレン-ビス(4-シクロヘキシルジイソシアネート)が好適である。

芳香族ジイソシアネートが好適である。これらのジイソシアネートの代表例はトリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート及びそれらの混合物例えば少くとも50%の2,4-異性体を含有する混合物である。

ミン基1当量当たり少くとも2モルのポリイソシアネート、好ましくは8～20モルのジイソシアネートを使用する。

反応は約80～200℃、好ましくは約180～180℃の温度で起こりうる。反応は普通常圧で行なうが、低沸点反応物又は溶媒の存在で必要ならば加圧下に行なつてもよい。常圧が非常に好適である。しかしながら、この方法では最初に生成する不溶性なジ尿素が可溶性のジピウレットに転換するから高圧の使用は必要である。然しながらこれは単に理論を述べたものであり、本発明はいすれの理論によつても束縛される意図はないということが理解されるべきである。

反応速度は用いる反応装置の種類及び温度並びに出発物質及びその濃度と共に変わるから、反応を完結するために必要な時間を正確にすることは困難である。バッチ式反応では、普通1～24時

特開昭53-27694(3)

他の代表的な芳香族ジイソシアネートは、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、1,8-及び1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-ビス(4-イソシアナトベンジル)-フェニルイソシアネート及び関連するポリアリールポリイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート及びそれらの混合物を含む。このジイソシアネートはアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ又はカルボアルコキシ基で置換していてもよい。2,4-及び2,6-トリレンジイソシアネートは特に好適である。4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)も好適である。

上述のすべてのイソシアネートは精製物又は粗製物(即ち未蒸留物)のいずれでも使用することができます。

反応物の比に関して言えば、立体障害されたア

ミン基1当量当たり少くとも2モルのポリイソシアネート、好ましくは8～20モルのジイソシアネートを使用する。

反応を行なう場合、所望により溶媒を用いてよい。勿論溶媒はイソシアネート及びアミン基に対して不活性でなければならない。更に低沸点溶媒を用いる場合、反応を完結させるために必要な温度では耐圧反応器を用いることが必要かも知れない。適當な溶媒は、ベンゼン、キシレン、o-ジクロルベンゼン、1,2,5-トリクロルベンゼン、ジエチレングリコールジメチルエーテル及びジブチルフタレートなどである。

ピウレットポリイソシアネートは、普通その製造に過剰量で用いるジイソシアネート中の溶液又はスラリーとして得られる。それらはそのままで

特許 昭53-27694 (4)

素を含有する有機化合物と反応させてポリウレタン及び他のイソシアネート反応生成物を製造するために用いることができる。少くとも2つの含活性水素基を含有する適当な有機化合物はいずれでも用いることができる。一般的に言つてアルコール性基を有する化合物は特に好適である。その理由は、それらが容易に入手でき且つフェノール型の水酸基よりも強いウレタン結合を与えるからである。更に、 NH_2 、 NH 、 $COOH$ 、 SH 基などを含有する化合物は種々の公知の種類のイソシアネート反応生成物を製造するために用いることができる。イソシアネートと反応する活性水素含有基を少くとも2個含有する適当な種類の有機化合物の例は、ポリエステル、ポリオール、多価ポリアルキレンエーテルアルコール、多価ポリチオエーテルアルコール、ポリアセタール、アルカン、アルケン及びアルキンジオール、トリオール、テトロールを

用いても、沪過によつて分離してもよい。それらはヘキサンの如き脂肪族炭化水素の添加によつて溶液から沈殿させ、沪別することができる。ビウレットポリイソシアネートを十分過剰量のジイソシアネートの存在下に製造すれば、室温で安定なビウレットポリイソシアネートの溶液が得られ、特に有利である。そのような溶液は、フォーム及び弹性体の製造に特に有用である。

ビウレットポリイソシアネートは低粘度で認めうる固体を含まない溶液を与える低分子量物質である。それらはポリアミン及びジイソシアネートから製造した時殆んど無色又は淡くなく色である。このことは、一般にジアミンがジイソシアネートと反応した時不完全な生成物を与えるという従来法を考えると驚くべきことである。

得られるビウレットポリイソシアネートは、ゼレヴィチノツフ法によつて決定される如き活性水

などを含む脂肪族ポリオール、2個又はそれ以上の $-SH$ 基を有するアルカン、アルケン及びアルキシオールを含む脂肪族チオール、芳香族、脂肪族及びヘテロ環族ジアミン、トリアミン、テトラミンなどを含むポリアミン、並びにそれらの混合物である。これらの種々の範ちゆうに入る化合物のリストは米国特許第3,201,872号に開示されている。この特許は本明細書において参考文献として引用される。

ビウレットポリイソシアネートの好ましい反応は、特に過剰に加えたイソシアネート中の溶液の形態において、2~8個の水酸基を含有し且つ約100~8000の当量質量を有するポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールと発泡剤の存在下において行なう反応であり、これにより硬質、半硬質及び軟質フォームを与える。フォームの製造にはプレポリマー、半プレポリマー及

びワンショット法を用いることができる。一般にワンショット法が好適である。

本発明のビウレットポリイソシアネートと高分子量のポリエーテルポリオールとの発泡剤の存在下における特に好適な反応は軟質のポリウレタンフォームを与える。このポリオールは好ましくは約3000~8000、最も好ましくは約4000~6500の数平均分子量を有する。好適な重合体ポリオールは、ポリアルキレンエーテルグリコールもしくはトリオール又はそれらの混合物である。この種のポリエーテルポリオールは、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどと、多価アルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン又はそれらの混合物との反応によつて製造できる。活性化された又はバランスのとれ

特開昭53-27694(5)

知の技法に従つて用いることができる。適當な発泡剤は水及びハロゲン化成化水素例えばトリクロルフルオルメタン及びメチレンクロリドである。フォームの密度は発泡剤の割合に従つて変えることができる。好適な発泡剤はその簡便さ及び入手しやすさに基づいて水である。一般にポリオール100部当り約2~5質量部の水を用いる。しかしながら期待するフォームの密度に応じてこれ以上の又は以下の量の水を用いることができる。

触媒は普通水が発泡剤である場合イソシアネート・ポリオール反応及び水-イソシアネート反応を促進するためにはいる。この場合第三アミン及び触媒の有機錫触媒例えばジプチル錫シラウレート及びオクタン錫の如き通常の種類の触媒を用いることができる。触媒は一般に重合体ポリオール100部当り約0.01~2.0部の量で用いられる。

た(balanced) ポリオールも使用できる。活性化されたポリオールはエチレンオキシド及びブロビレンオキシドの如きアルキレンオキシドの混合物から製造され、バランスのとれたポリオールは2個又はそれ以上の異なるポリ(オキシアルキレン)ブロックを含有するブロック共重合体が得られるようになるアルキレンオキシドを別々に反応させることによつて製造される。末端ブロックがエチレンオキシドに由来するバランスのとれたポリオールは特に好ましいものであり、これは樹られたかのエチレンオキシドで末端処理されたポリオールである。そのようなポリオールは少くともいくつかの第一水酸基を含有し、従つてポリオールの反応性が増加する。

本発明の好適な組成物をポリオール及びビウレットポリイソシアネートの反応中にフォームに膨張させるために用ひる発泡剤は、技術的に十分公

本発明のフォームの製造に使用しうる他の物質は、同業者には明らかであるが安定剤、顔料、充填剤、難燃剤及び増塑剤を含む。

代表的な安定剤は、例えばスルホン化ひまし油及びポリジメチルシロキサンの如きシリコンである。時にブロック共重合体のシリコンを少量で用いることが望ましい。

本発明の軟質ポリウレタンフォームは、平板形又は特別な成形体のいずれかに製造できる。即ちそれらは家具又は自動車の座席材料として用いることができる。他の自動車用の用途、例えば安全枕、計器パネル及び弾性体バンパーはこれらのフォームの重要な用途を形成する。

本発明のビウレットポリイソシアネート組成物から硬質フォームを製造したい場合には、オキシプロピル化ポリオールによつて製造される高官能性のポリエーテルポリオールを用いるべきである。

そのようなポリオールに、サクローズ、ソルビトール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、又はその混合物を含む。そのようなポリオールは普通100~140の当量範囲を有する。硬質フォームを製造する場合、最も好適な発泡剤はフレナン⁽⁵⁾である。専門、水及びイソシアネートの反応によつてその場で生成する二酸化炭素を用いてもよい。本発明のイソシアネートを用いるポリウレタン硬質フォームの製造に使用しうる原料及び技術の詳細な説明は、サウダース(Saunders)及びフリッシュ(Frisch)の"High Polymer", 第XV巻、ポリウレタン: Chemistry and Technology, インターサイエンス出版社(Interscience Publishers, New York), 第VII節"硬質フォーム"で行なわれている。この節は本明細書の参考文献として

特開 昭53-27694 (6)

Chemistry and Technology、第2部、インターナショナルサイエンス出版社、第IX節“弹性体”において行なわれている。この節は参考文献として引用される。

ビウレットポリイソシアネートからはその過剰なイソシアネート中和液又は有機溶媒中溶液の形で、或いは分離された固体としてコーティングを製造することもできる。この場合被覆は勿論過剰のジイソシアネートを含有していない。1部の水蒸気硬化性コーティング及び2部のコーティングの次方は通常の方法で製造することができる。被覆をビウレットに取り扱いね、不活性な溶媒に溶解することによって簡単となる。上述のサウンダーズ及びフリツシユの第10節は詳細なコーティング製造法を言っている。この節は参考文献として引用される。

次の実施例は本発明を更に説明する。実施例中

部及びパーセントは断らない限り重量によるものとする。

実施例

ビウレットポリイソシアネートの製造

オルトクロルアニリン 88.25部、アニリン 9.8部、9.7%微酸 44.5部及び水 65.0部のスラリーに 8.7%水性ホルムアルデヒド 18.6.5部を 50℃で添加することにより立体障害を有するポリアミンを製造した。80分以内に温度を 85℃に上昇させ、この温度に 1時間保つた。次いでこの物体を 52.6%の水酸化ナトリウムで中和した。次いで有機相を分離し、熱水で洗浄した。得られたポリアミンを減圧下に乾燥することによつて乾燥した。

110℃に加熱した 2,4-/2,6-トリレンジイソシアネート 80/20 混合物の 29.40%に、上記の如くにして得られた立体障害ポリア

ミンの 28.8%を搅拌しながら 80秒かけて添加した。ポリアミンの添加開始後約 10秒以内にシ尿素沈殿の生成が観察された。このシ尿素は得られる発熱が反応媒体を 140~150℃に昇温するにつれて消失した。この時点でシ尿素は過剰のトリレンジイソシアネートに溶解しているジビウレットに転化した。

すべての固体质が約 80 分間で消失した後、反応物体を室温まで冷却させた。反応物体のイソシアネート含量は 4.0.1%であつた。

ポリウレタンフォームの製造

上記の如くにして製造したビウレットポリイソシアネートを用いて次の方法により高弹性フォームを製造した。

市販の発泡液中において次の流れを逆順的に混合した。

流れ 1 (温度 ~ 27℃)

本実施例のピウレントポリイソシアート

特開昭53-27694 (7)

ビス (*N*, *N*-ジメチルアミノ 0.4部
エチル) エーテル

40.6部

流れ2 (温度~27°C)

エチレンオキシドで末端処理されたトリメチロールプロパン IC遮蔽、エチレンオキシド/ プロピレンオキシド比が1.2/ 8.8~1.5/8.5であり、数 平均分子量が約4700である ポリオキシプロピレントリオール	8.0部
平均分子量約5000のポリ エーテルポリオール中でアク リロニトリル及びステレンを 共重合させることで生成した グラフト重合体約20重筋 及びポリオール80重筋を 含有するグラフト重合体/ポ リオール(水酸基数約2.8)	2.0部
ポリジメチルシリカサンホー クセンチストークス級	0.01部
ジブチル錫シラウレート	0.005部
水	2.8部
ジプロピレングリコール2部 に溶解したトリエチレンシア ミン	0.4部

5時間、121°C、100%RHで、 2.8
熟成後の50%圧縮歪、%90%圧縮歪、% 6
6.5%たわみでのILD、kg/s²cd 4.6.7

フォーム混合液を出る物質を3.8×8.8×1×

1.1.4cmのアルミニウム型中に入れ、型を溶融し、
発泡中に発生する圧力下に発泡させた。8~10
分後フォームを道から取り出し、ロール中に通過
させて存在するすべての独立気泡を破壊した。次
いでフォームを120°Cで80分間烘化させ、3
日間約25°Cに放置した後、試験に供した。

このフォームからASTM D-1564法によつて得られた代表的な性質は次の通りである。

全体としての密度、kg/m ³	44.9
中心密度、kg/m ³	88.4
破断強度、kg/cm ²	1.06
破断伸び、%	120
引き裂き強度	0.21

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・
ニモアス・アンド・カンパニー

代理人 弁護士 小田島 平吉

外1名